

中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2004 年 02 月 12 日
Application Date

申請案號：093103308
Application No.

申請人：福盈科技化學股份有限公司
Applicant(s)

局長
Director General

蔡 練 生

發文日期：西元 2004 年 3 月 19 日
Issue Date

發文字號：09320267500
Serial No.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

※ 申請日期：

※IPC 分類：

壹、發明名稱：(中文/英文)

溶劑型氟素撥水撥油劑及其製造方法

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

福盈科技化學股份有限公司

代表人：(中文/英文) 莊才晉

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台北市松山區南京東路 4 段 126 號 12 樓

國 籍：(中文/英文) 中華民國/R.O.C.

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 黃培元

2. 邱人仁

住居所地址：(中文/英文)

1. 台北市松山區南京東路 4 段 126 號 12 樓

2. 台北市松山區南京東路 4 段 126 號 12 樓

國 籍：(中文/英文) 中華民國/R.O.C.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種溶劑型氟素撥水撥油劑及其製造方法，該溶劑型氟素撥水撥油劑包含：20~50%(w/w)封鎖型聚氟氨基甲酸乙酯化合物及50~80(w/w)溶劑；其組成反應物包含：氟醇類化合物、二異氰酸酯或聚異氰酸酯類化合物、架橋劑、封鎖劑及溶劑；本發明之溶劑型撥水撥油劑之製造方法係以總體聚合法(bulk polymerization)合成封鎖型聚氟氨基甲酸酯化合物。

陸、英文發明摘要：

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種溶劑型氟素撥水撥油劑及其製造方法。

【先前技術】

現行的氟素撥水撥油劑均是以溶劑型態或水分散液型態兩種類型存在，其中溶劑型態之氟素撥水撥油劑存在環境污染、火災或毒性等問題，因此近年來已逐漸被水分散液型態氟素撥水撥油劑系統取代；然而，製造水分散液系統氟素撥水撥油劑必須添加界面活性劑及適當的助界面活性劑，以穩定含氟聚合物分散在水中，但現行的水性氟素撥水撥油劑製品，限於技術所及，均易有乳液安定性不佳、經時變化大、產品運用範圍窄等問題，以致於必須依各種紡織或皮革製品特性量身製造特定氟素撥水撥油劑；同時水性系列產品不耐水洗、物理性質較差，也是導致此類產品無法廣泛應用的主要原因之一。

【發明內容】

有鑒於習知撥水撥油劑之缺點，本發明之目的係提供一種溶劑型氟素撥水撥油劑，包含：20~50%(w/w)封鎖型聚氟氨基甲酸乙酯化合物及 50~80(w/w)溶劑。

本發明之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中前述之封鎖型具氟氨基甲酸乙酯化合物之合成反應物包含：氟醇類化合物、二異氰酸酯或聚異氰酸酯類化合物、架橋劑、封鎖劑及溶劑。

本發明之另一目的係提供一種溶劑型氟素撥水撥油劑之製造方法，包含下列步驟：(a)使架橋劑與二異氰酸酯或聚異氰酸酯類化合物反應成預聚合物，其中該預聚合物末端含有 1~3 個當量莫耳%之-NCO 官能基；(b)使前述預聚合物與氟醇類化合物反應成聚氟氨基甲酸乙酯聚合物，其中聚氟氨基甲酸乙酯聚合物末端含有 0.5~1.5 當量莫耳%之未反應-NCO 官能基；及(c)以封鎖劑封

鎖前述之-NCO 官能基，即獲得封鎖型聚氟氨基甲酸乙酯化合物。

本發明之再一目的係提供一種溶劑型氟素撥水撥油劑之製造方法，包含下列步驟：(a)將 0.4~0.6 當量莫耳%之架橋劑與 0.8~1.2 當量莫耳%之二異氰酸酯或聚異氰酸酯類化合物反應成預聚合物，其中該預聚合物末端含有 1~3 個當量莫耳%之-NCO 官能基；(b)使前述預聚合物與 0.3~0.6 當量莫耳%之氟醇類化合物反應成聚氟氨基甲酸乙酯聚合物，其中該聚氟氨基甲酸乙酯聚合物末端含有 0.5~1.5 當量莫耳%之未反應-NCO 官能基；及(c)以 0.05~0.4 當量莫耳%之封鎖劑封鎖前述未反應之-NCO 官能基，即獲得封鎖型聚氟氨基甲酸乙酯化合物。

前述溶劑型氟素撥水撥油劑之製造方法，係可視需要在各步驟中加入 50~80 重量百分比之溶劑，以降低反應過程中聚合物之黏度。

前述溶劑型氟素撥水撥油劑之製造方法的一較佳實施態樣中，步驟(a)、(b)及(c)的反應溫度介於 20~120℃；步驟(a)之反應時間係為 0.5~4 小時；步驟(b)之反應時間係為 2~24 小時；及步驟(c)之反應時間係為 0.5~4 小時。

本發明之又一目的係提供一種處理織物或皮革之方法，包含應用本發明之溶劑型氟素撥水撥油劑於織物或皮革上，以獲得具撥水撥油性之織物或皮革。

前述處理織物或皮革之方法，包含將本發明之溶劑型氟素撥水撥油劑以包括，但不限於，含浸、噴霧、塗佈或噴塗的方式塗佈於織物或皮革上，以獲得具撥水撥油性之織物或皮革。

本發明之另一目的係提供一種具撥水撥油性之織物或皮革，其中該織物或皮革係塗佈本發明之溶劑型氟素撥水撥油劑。

本發明製造之溶劑型氟素撥水撥油劑係以溶劑為分散液型態存在，能避免使用目前市面上溶劑型撥水撥油劑常用之苯、甲

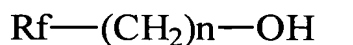
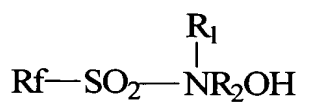
苯或二甲苯等毒性較高的溶劑，並仍保持其優秀的撥水及撥油特性；此外，本發明之氟素撥水撥油劑成品耐洗滌，並具備優越安定性及物理性，同時應用範圍廣泛，對各類纖維製品、皮革製品及紙業適用性均佳；利用簡易的噴塗、塗佈等加工方式，應用本發明之溶劑型氟素撥水撥油劑於纖維或皮革製品，可幫助滲透性，加強撥水撥油效果及降低熟化溫度，改善變色性等，增加纖維或皮革製品的商業價值。

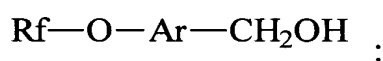
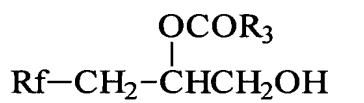
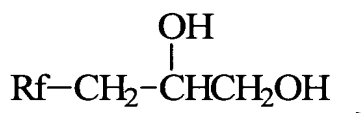
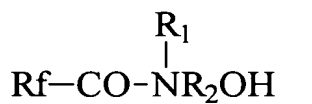
【實施方式】

本發明係關於一種溶劑型氟素撥水撥油劑，包含 20-50%(w/w)封鎖型聚氟氨基甲酸乙酯化合物及 50-80%(w/w)溶劑；其反應組成物包含氟醇類化合物、二異氰酸酯或聚異氰酸酯類化合物、架橋劑、封鎖劑及溶劑。

本發明之溶劑型氟素撥水撥油劑之製造方法係以總體聚合法(bulk polymerization)合成封鎖型聚氟氨基甲酸乙酯化合物，該方法係先將架橋劑與二異氰酸酯或聚異氰酸酯類化合物反應成末端含有 1~3 個當量莫耳%-NCO 官能基的預聚合物，該預聚合物再與氟醇類化合物反應，並保留 0.5~1.5 當量莫耳%的-NCO 官能基，最後利用封鎖劑將未反應之-NCO 官能基封鎖，即獲得本發明之溶劑型氟素撥水撥油劑。前述製造方法係可為批式(Batch)聚合反應法或半連續式聚合反應法。

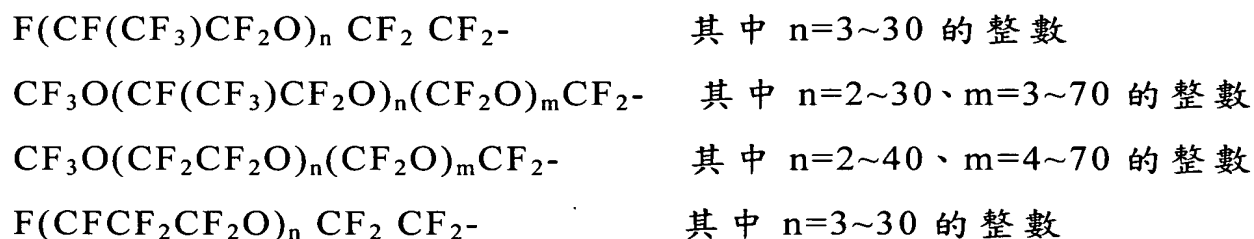
在本發明中，使用之氟醇類化合物包含全氟烷基醇化合物或全氟聚醚基醇化合物。例如下列各類型結構式：



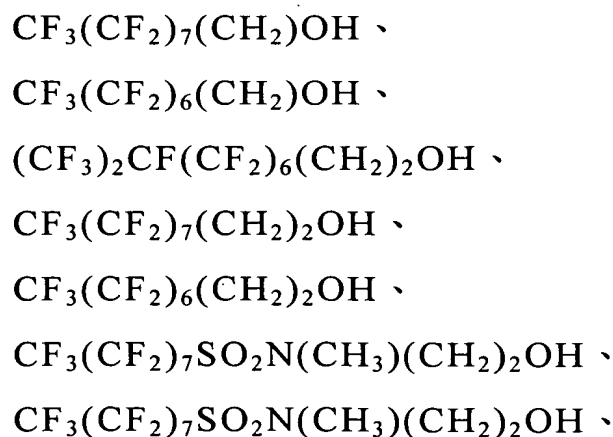


其中 Rf 為 C_{3~21} 的聚氟烷基、聚氟鏈烷基或平均分子量 400~5000 的全氟聚醚基，R₁ 為氫或 C_{1~10} 的烷基，R₂ 為 C_{1~10} 的亞烷基，R₃ 為氫或甲基，Ar 為含取代基的苯基，n 為 1~10 的整數。

其中前述全氟聚醚基的結構包含：



氟醇類化合物的具體例子包含：



$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-O-Ar-CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-O-Ar-CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-Ar-CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-Ar-CH}_2\text{OH}$ 、
 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_2)\text{CF}_2\text{O})_{10}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-OH}$ 、
 或其混合物。

本發明使用之二異氰酸酯或聚異氰酸酯類化合物包含：芳香族系二異氰酸酯或其聚異氰酸酯類化合物；或脂肪族系二異氰酸酯或其聚異氰酸酯類化合物。

芳香族系二異氰酸酯或其聚異氰酸酯類化合物的具體例子包含：甲苯二異氰酸酯(TDI)或其聚合物、二苯甲烷二異氰酸酯(MDI)或其聚合物、萘二異氰酸酯(NDI)或其聚合物、前述二異氰酸酯之混合物或前述二異氰酸酯聚合物之混合物。

脂肪族系二異氰酸酯或其聚異氰酸酯類化合物的具體例子包含：己甲基二異氰酸酯(HDI)、二甲苯二異氰酸酯(XDI)、二環己基甲烷二異氰酸酯(H_{12}MDI)、異氟爾酮二異氰酸酯(IPDI)、環丁烷二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯(CHDI)、環己烷二(甲烯基二異氰酸酯)(BDI)、1,3-二(異氰酸甲基)環己烷(H_6XDI)、3-異氰酸甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯、1,4-四甲烯基二異氰酸酯、己甲烯基 1,4-二異氰酸酯、1,12 十二烷二異異氰酸酯、三甲基己甲烯基二異氰酸酯(TMDI)、2-甲基-1,5-五甲烯基二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯(TMXDI)、前述二異氰酸酯之混合物、前述二異氰酸酯之聚合物或前述聚合物之混合物。

本發明使用之架橋劑主要包含三醇類之架橋劑；該三醇類架橋劑的例子包含：聚氧丙基三醇(Poly(oxypropylene)triol)、聚氧丙基聚氧乙基三醇、三甲醇丙烷、甘油、己三醇或其混合物。

本發明使用之封鎖劑的例子包含：甲醇、乙醇、乙硫醇(Ethylmercaptain)、 β -硫萘酚(β -Thionaphthol)、N-甲基苯胺(N-Methylaniline)、丙酮肟(Acetoxime)、環己酮肟(Cyclohexanone oxime)、丁酮肟(Butanone oxime)、二乙基丙二酸(Diethylmalonate)、乙醯丙酮(Acetylacetone)、丙酮乙基醋酸(Acetoethylacetate)、 ϵ -己內醯胺(ϵ -Caprolactam)、3,5-二甲基吡唑(3,5-Dimethylpyrazole)、二異丙基胺(Diisopropylamine)、酚(Phenol)或其混合物。

本發明使用之溶劑的例子包含：甲醇、乙醇、異丙醇、醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基甲酮、乙二醇、己二醇、丙二醇、二丙二醇單丁基醚、二丙二醇、乙二醇丁醚(Butylcellosolve)或其混合物。

本發明之溶劑型氟素撥水撥油劑可以使紡織品、皮革、紙業等製品於處理後，即具有撥油性和撥水性。加工方式可使用已知的技術操作，例如皮革製品可利用噴塗方式，將本發明之溶劑型氟素撥水撥油劑施加到皮革基材上，並將處理過的皮革基材利用空氣乾燥或加熱固化即可使該皮革基材具有撥水和撥油特性。其中處理過的皮革基材完全空氣乾燥或加熱固化所需的時間會依許多因素，如基材的組成和重量及在開始乾燥時基材所殘留的溶劑量等而變異。此外，溶劑型氟素撥水撥油劑可利用已知的含浸、噴霧或塗佈等加工方式，單獨或以適當溶劑稀釋後使用附著於織物表面，必要時可將處理基材增加熱固化之步驟，例如 100℃到 190℃熱處理該織物至少 60 秒，典型者 60 到 200 秒，即可具有優越的撥油性和撥水性，同時耐洗滌性亦佳。

下列實施例係用於進一步詳細描述本發明之溶劑型氟素撥水撥油劑之製造及其應用，然其並非用於限定本發明。

溶劑型氟素撥水撥油劑之製備

實施例一

將 24.75 克的三甲基醇丙烷(Trimethylol propane)加入裝備著攪拌器、真空馬達、溫度計和冷凝器等的 2L 玻璃反應容器內，抽真空 30 分鐘後用氮氣破真空；加入 123.75 克的 IPDI，加熱至 85~90°C 持溫 2 小時，然後開始測 NCO%，至 NCO%達 16-18%時加入 231 克的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ，升溫至 95°C 持溫反應，持溫 4 小時後開始測 NCO%，至 NCO%達 1.5~2.0%時加入 325.5 克的丁酮，並於 70± 3°C 持溫 10 小時；降溫至 50± 3°C，加入 15 克的丁酮肟(Butanone oxime)持溫 1 小時，再加入 600 克的丁酮及 150 克的醋酸丁酯攪拌 30 分鐘；聚合反應產生重量 1470 克，固含量為 24.1 %的聚合物分散液。

實施例二

將 24.5 克的三甲基醇丙烷加到裝備著攪拌器、真空馬達、溫度計和冷凝器等的 2L 玻璃反應容器內，抽真空 30 分鐘後用氮氣破真空，加入 29.5 克的 HDI 及 85 克 IPDI，加熱至 85~90°C，持溫 2 小時後開始測 NCO%，至 NCO%達 16-18%時加入 231 克的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ，升溫至 95°C 持溫反應，持溫 4 小時後開始測 NCO%，至 NCO%達 1.5~2.0%時加入 320 克的丁酮，於 70± 3°C 持溫 10 小時；降溫至 50± 3°C 加入 15 克的丁酮肟持溫 1 小時，再加入 400 克的丁酮、350 克的醋酸乙酯攪拌 30 分鐘；聚合反應產生重量 1455 克，固含量為 24.3%的聚合物分散液。

實施例三

所需原料、重量及聚合方法與實施例一相同，但改變第二階段聚合反應之原料 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 為混合 105 克的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 與 112.5 克的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 。聚合反應產生重量 1456.5 克，固含量為 24.1% 的聚合物分散液。

實施例四

所需原料、重量及聚合方法與實施例二相同，改變第二階段聚合反應之原料 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 為混合 105 克的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 與 112.5 克的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 。聚合反應產生重量 1441.5 克，固含量為 24.1% 的聚合物分散液。

實施例五

所需原料、重量及聚合方法與實施例二相同，改變第二階段聚合反應之原料 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 重量為 220 克及改變第三階段聚合反應之原料丁酮肟(Butanone oxime)為 17.5 克。聚合反應產生重量 1446.5 克，固含量為 24.2% 的聚合物分散液。

奈米級氟素撥水撥油劑之應用

檢驗方法

(1) 織物處理

將一部份的溶劑型氟素撥水撥油劑用適當溶劑稀釋到聚合物含量為 0.5—2%，使用含浸方式施加到所選織物上，例如所用的檢驗之物為尼龍塔夫塔 (taffeta)、聚酯纖維或棉傢俱布等。在 150 °C 熱處理 30 秒鐘。

1-1 撥水性檢驗

以 AATCC 標準檢驗方法 No.22 檢驗處理過的織物樣之撥水

性 (參考表一)。

表一

撥水性級數	狀態
100	表面無附著濕潤
90	表面顯示微量濕潤
80	表面顯示部分濕潤
70	表面顯示濕潤
50	表面全體顯示濕潤
0	表裡面全體顯示濕潤

於該檢驗中，將 250 毫升水以細流方式從 27 度角倒於伸張在 6 吋直徑塑膠籬上的織物樣品上。水從懸掛在織物樣品上 6 吋的漏斗流下來者，去除掉過多水份後，參考公佈的標準用目視評估織物。

1-2 撥油性檢驗

以 AATCC 標準檢驗方法 No.118 檢驗處理過的織物樣之撥油性 (參考表二)。

表二

撥油性級數	試驗溶液
8	正庚烷
7	正辛烷
6	正癸烷
5	正-12 烷
4	正-14 烷
3	正-16 烷

2	正-16 烷 35%/Nujol 65%
1	Nujol
0	不及 1 者

1-3 變色性檢驗

利用 X-Rite 948 測量織物樣品經撥水撥油劑處理前後之總色差(ΔE , Total color difference)。

將上述所列一系列有機液體逐滴加到織物樣品上。從最低編號的檢驗溶液開始，在分隔至少 5 毫米的三個位置上分別滴加一滴(直徑約 5 毫米或體積 0.05 毫米)，觀察該液滴滿 30 秒鐘。若在此時間結束時，三滴中有二滴的形狀仍為球形到半球形且液滴周緣沒有濕潤織物樣品時，將下一較高編號的檢驗液體依相同的檢驗標準觀察。該程序持續到有一檢驗液體的三滴中有兩滴不能維持住球形到半球形，或發生溼潤現象為止。織物的撥油性評等即為其三滴中有兩滴在 30 秒內保持球形到半球形且沒有濕潤現象之最高編號檢驗溶液。

(2)皮革處理

將一部份的溶劑型氟素撥水撥油劑用適當的溶劑稀釋到聚合物含量為 5%，使用噴槍以噴塗方式施工於所選擇的皮革上，例如所用的檢驗皮革為榔皮或豬皮等，先在 80°C 烘箱預乾 3 分鐘，再置於 25°C 環境 24 小時。

2-1 油滴級數試驗

滴下標準試驗油液在皮革表面，並觀察皮革表面濕潤狀態，不會在皮面上產生濕潤之標準油液為最高數目等級之防油級數。開始時以最低等級試驗油液測試，先小心取 3 滴，滴在皮面

不同位置觀察 30 秒鐘，如果不會濕潤皮面則取較高一級試驗油液滴再滴一次觀察，持續此一步驟，直到試驗油滴在 30 秒內能明顯的濕潤皮面為止。撥油級數為在 30 秒內不會濕潤皮面者之最高數目等級測試液數目(參考表三)。

表三(撥油級數)

撥油性級數	試驗溶液
1	礦物油黏度:140 dynes/cm
2	65:35 礦物油:正十六烷
3	正十六烷
4	正十四烷
5	正十二烷

2-2 水滴級數試驗

滴下標準試驗水液在皮革表面，並觀察皮革表面濕潤狀態，不會在皮面上產生濕潤之標準水液為最高數目等級之防水級數。開始時以最低等級試驗水液測試，先小心取 3 滴，滴在皮面不同位置觀察 10 秒鐘，如果不會濕潤皮面則取較高一級試驗水液滴再滴一次觀察，持續此一步驟，直到試驗水滴在 10 秒內能明顯的濕潤皮面為止。撥水級數為在 10 秒內不會濕潤皮面者之最高數目等級測試液數目(參考表四)。

表四(撥水級數)

撥水性級數	試驗溶液:成分 水/異丙醇
1	98/2
2	95/5
3	90/10
4	80/20
5	70/30

實驗實施例 1

將前述實施例 1 所製備之溶劑型氟素撥水撥油劑以丁酮稀釋成 0.5 重量%固成分，以製備處理液，將聚酯纖維布品浸置於此處理液內，經壓染機處理至壓吸率為 60%為止，再以 120℃烘乾 2 分鐘。所得之聚酯纖維試驗布，評估其撥水性及撥油性，結果示於表五。

實驗實施例 2~5

將前述實施例 2~5 所製備之溶劑型氟素撥水撥油劑分別以丁酮稀釋成 0.5 重量%固成分，以製備處理液，將聚酯纖維布品浸置於此處理液內，經壓染機處理至壓吸率為 60%為止，再以 120℃烘乾 2 分鐘。所得之聚酯纖維試驗布，評估其撥水性及撥油性，結果示於表五。

實驗比較例 1

將市售氟素撥水撥油劑 A 以水稀釋成 0.5 重量%固成分，以製備處理液，將聚酯纖維布品浸置於此處理液內，經壓染機處理至壓吸率為 60%為止，再以 120℃烘乾 2 分鐘。所得之聚酯纖維試驗布，評估其撥水性及撥油性，結果示於表五。

表五(織物)

	撥水性	撥油性	變色性
實驗實施例 1	100	5	0.41
實驗實施例 2	100	6	0.42
實驗實施例 3	100	6	0.37
實驗實施例 4	100	6	0.29

實驗實施例 5	100	5	0.47
實驗比較例 1	90	3	0.96

由表五可知，本發明之溶劑型氟素撥水撥油劑使用在織物製品上，相較於市面上販賣之撥水撥油劑具有更優秀的撥水及撥油特性，並且本發明之撥水撥油劑較不易造成織物變色。

實驗實施例 6

將前述實施例 1 所製備之溶劑型氟素撥水撥油劑以醋酸乙酯稀釋成 5 重量%固成分，以製備處理液；使用噴槍以噴塗方式施工於榔皮皮製品，先在 80℃烘箱預乾 3 分鐘，再置於 25℃環境 24 小時。所得之試驗皮製品，評估其撥水級數及撥油級數，結果示於表六。

實驗實施例 7~10

將前述實施例 2~5 所製備之溶劑型氟素撥水撥油劑分別以醋酸乙酯稀釋成 5 重量%固成分，以製備處理液；使用噴槍以噴塗方式施工於榔皮皮製品，先在 80℃烘箱預乾 3 分鐘，再置於 25℃環境 24 小時。所得之試驗皮製品，評估其撥水級數及撥油級數，結果示於表六。

實驗比較例 2

將市售溶劑型氟素撥水撥油劑 B 以甲苯稀釋成 5 重量%固成分，以製備處理液；使用噴槍以噴塗方式施工於榔皮皮製品，先在 80℃烘箱預乾 3 分鐘，再置於 25℃環境 24 小時。所得之試驗皮製品，評估其撥水級數及撥油級數，結果示於表六。

表六(皮革)

	撥水級數	撥油級數
實驗實施例 6	6	5
實驗實施例 7	6	5
實驗實施例 8	6	5
實驗實施例 9	6	5
實驗實施例 10	6	4
實驗比較例 2	5	2

由表六可知，本發明之溶劑型氟素撥水撥油劑使用皮革製品上，相較於市面上販賣之撥水撥油劑具有更優秀的撥水及撥油性。

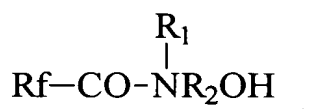
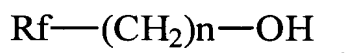
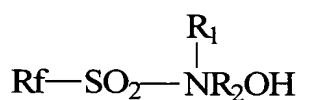
其他實施態樣

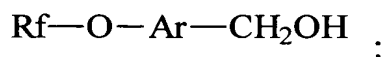
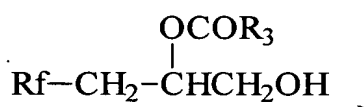
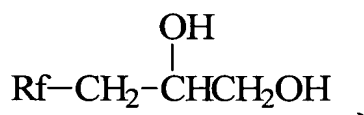
本發明所揭露之所有特徵均可以任何組合形式組合，並且本發明所揭露之每種特徵均可以其他特徵取代以達到相同、相等或相似之目的。因此，除非特別聲明，本發明之實施方式中所揭露之特徵僅是一系列相等或相似特徵中的一個實施例。

雖然本發明之較佳實施例已揭露如上，然其並非用於限定本發明，任何熟悉此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可因施用之對象作各種可能之更動與潤飾，因此，其他實施態樣亦包含在本發明之申請專利範圍中。

拾、申請專利範圍：

1. 一種溶劑型氟素撥水撥油劑，包含：20-50%(w/w)封鎖型聚氟氨基甲酸乙酯化合物及 50-80(w/w)溶劑。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中前述之溶劑包含甲醇、乙醇、異丙醇、醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基甲酮、乙二醇、己二醇、丙二醇、二丙二醇單丁基醚、二丙二醇、乙二醇丁醚或其混合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中前述封鎖型聚氟氨基甲酸乙酯化合物之反應組成物包含：
 氟醇類化合物；
 二異氰酸酯或聚異氰酸酯類化合物；
 架橋劑；
 封鎖劑；及
 溶劑。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中前述氟醇類化合物包含全氟烷基醇化合物或全氟聚醚基醇化合物。
5. 如申請專利範圍第 3 項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中前述氟醇類化合物包含下列結構式之化合物：





其中 Rf 為 C_{3~21} 的聚氟烷基、聚氟鏈烷基或平均分子量 400~5000 的全氟聚醚基，R₁ 為氫或 C_{1~10} 的烷基，R₂ 為 C_{1~10} 的亞烷基，R₃ 為氫或甲基，Ar 為含取代基的苯基，n 為 1~10 的整數。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中其中前述全氟聚醚基的結構包含：

F(CF(CF₃)CF₂O)_nCF₂CF₂- 其中 n=3~30 的整數；

CF₃O(CF(CF₃)CF₂O)_n(CF₂O)_mCF₂- 其中 n=2~30、m=3~70 的整數；

CF₃O(CF₂CF₂O)_n(CF₂O)_mCF₂- 其中 n=2~40、m=4~70 的整數；

F(CFCF₂CF₂O)_nCF₂CF₂- 其中 n=3~30 的整數。

7. 如申請專利範圍第 4 項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中前述氟醇類化合物包含：

CF₃(CF₂)₇(CH₂)OH、

CF₃(CF₂)₆(CH₂)OH、

(CF₃)₂CF(CF₂)₆(CH₂)₂OH、

CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OH、

CF₃(CF₂)₆(CH₂)₂OH、

CF₃(CF₂)₇SO₂N(CH₃)(CH₂)₂OH、

CF₃(CF₂)₇SO₂N(CH₃)(CH₂)₂OH、

(CF₃)₂CF(CF₂)₆CH₂CH(OCOCH₃)CH₂OH、

$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-O-Ar-CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-O-Ar-CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-Ar-CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-Ar-CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_2)\text{CF}_2\text{O})_{10}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-OH}$ 、

或其混合物。

8. 如申請專利範圍第 3 項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中前述之二異氰酸酯或聚異氰酸酯類化合物包含：芳香族系二異氰酸酯或其聚異氰酸酯類化合物；或脂肪族系二異氰酸酯或其聚異氰酸酯類化合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中前述之芳香族系二異氰酸酯或其聚異氰酸酯類化合物包含：甲苯二異氰酸酯(TDI)或其聚合物、二苯甲烷二異氰酸酯(MDI)或其聚合物、萘二異氰酸酯(NDI)或其聚合物、前述二異氰酸酯之混合物或前述二異氰酸酯聚合物之混合物。。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中前述脂肪族系二異氰酸酯或其聚異氰酸酯類化合物包含：己甲基二異氰酸酯(HDI)、二甲苯二異氰酸酯(XDI)、二環己基甲烷二異氰酸酯(H₁₂MDI)、異氰爾酮二異氰酸酯(IPDI)、環丁烷二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯(CHDI)、環己烷二(甲烯基二異氰酸酯)(BDI)、1,3-二(異氰酸甲基)環己烷(H₆XDI)、3-異氰酸甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯、1,4-四甲烯基二異氰酸酯、己甲烯基 1,4-二異氰酸酯、1,12 十二烷二異異氰酸酯、三甲基己甲烯基二異氰酸酯(TMDI)、2-甲基-1,5-五甲烯基二異氰酸酯、四

- 甲基二甲苯二異氰酸酯(TMEDI)、前述二異氰酸酯之混合物、前述二異氰酸酯之聚合物或前述二異氰酸酯聚合物之混合物。
11. 如申請專利範圍第 3 項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中前述之架橋劑包含三醇類之架橋劑。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中前述之三醇類架橋劑包含：聚氧丙基三醇(Poly(oxypropylene)triol)、聚氧丙基聚氧乙基三醇、三甲醇丙烷、甘油、己三醇或其混合物。
13. 如申請專利範圍第 3 項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中前述之封鎖劑包含：甲醇、乙醇、乙硫醇、 β -硫萘酚、N-甲基苯胺、丙酮肟、環己酮肟、丁酮肟、二乙基丙二酸、乙醯丙酮、丙酮乙基醋酸、 ϵ -己內醯胺、3,5-二甲基吡啶、二異丙基胺、酚(Phenol)或其混合物。
14. 如申請專利範圍第 13 項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑，其中前述之溶劑包含甲醇、乙醇、異丙醇、醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基甲酮、乙二醇、己二醇、丙二醇、二丙二醇單丁基醚、二丙二醇、乙二醇丁醚或其混合物。
15. 一種溶劑型氟素撥水撥油劑之製造方法，包含下列步驟：
- (a)使架橋劑與二異氰酸酯或聚異氰酸酯類化合物反應成預聚合物，其中該預聚合物末端含有 1~3 個當量莫耳%之-NCO 官能基；
- (b)使前述預聚合物與氟醇類化合物反應成聚氟氨基甲酸乙酯聚合物，其中聚氟氨基甲酸乙酯聚合物末端含有 0.5~1.5 當量莫耳%之未反應-NCO 官能基；及
- (c)以封鎖劑封鎖前述之-NCO 官能基，即獲得封鎖型聚氟氨基甲酸乙酯化合物。
16. 如申請專利範圍第 15 項所述之製造方法，其中前述製造方法

係可為批式聚合反應法或半連續式聚合反應法。

17. 如申請專利範圍第 15 項所述之製造方法，其中其述步驟(a)係將 0.4~0.6 當量莫耳%之架橋劑與 0.8~1.2 當量莫耳%之二異氰酸酯或聚異氰酸酯類化合物反應成預聚合物。
18. 如申請專利範圍第 15 項所述之製造方法，其中其述步驟(b)係使前述步驟(a)之預聚合物與 0.3~0.6 當量莫耳%之氟醇類化合物反應成聚氟氨基甲酸乙酯聚合物。
19. 如申請專利範圍第 15 項所述之製造方法，其中其述步驟(c)係以 0.05~0.4 當量莫耳%之封鎖劑封鎖前述步驟(b)未反應之-NCO 官能基，即獲得封鎖型聚氟氨基甲酸乙酯化合物。
20. 一種溶劑型氟素撥水撥油劑之製造方法，包含下列步驟：
 - (a)將 0.4~0.6 當量莫耳%之架橋劑與 0.8~1.2 當量莫耳%之二異氰酸酯或聚異氰酸酯類化合物反應成預聚合物，其中該預聚合物末端含有 1~3 個當量莫耳%之-NCO 官能基；
 - (b)使前述預聚合物與 0.3~0.6 當量莫耳%之氟醇類化合物反應成聚氟氨基甲酸乙酯聚合物，其中聚氟氨基甲酸乙酯聚合物末端含有 0.5~1.5 當量莫耳%之未反應-NCO 官能基；及
 - (c)以 0.05~0.4 當量莫耳%之封鎖劑封鎖前述未反應之-NCO 官能基，即獲得封鎖型聚氟氨基甲酸乙酯化合物。
21. 如申請專利範圍第 20 項所述之製造方法，其中前述之方法可進一步包含在各階段加入 50~80 重量百分比之溶劑。
22. 如申請專利範圍第 20 項所述之製造方法，其中前述步驟(a)、(b)及(c)的反應溫度係介於 20~120°C。
23. 如申請專利範圍第 20 項所述之製造方法，其中前述步驟(a)之反應時間係為 0.5~4 小時。
24. 如申請專利範圍第 20 項所述之製造方法，其中前述步驟(b)之反應時間係為 2~24 小時。

25. 如申請專利範圍第 20 項所述之製造方法，其中前述步驟(c)之反應時間係為 0.5~4 小時。
26. 一種處理織物或皮革之方法，包含應用申請專利範圍第 1 至 14 項之任一項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑於織物或皮革上，以獲得具撥水撥油性之織物或皮革。
27. 如申請專利範圍第 26 項所述之方法，其中前述方法包含將前述之溶劑型氟素撥水撥油劑以含浸、噴霧、塗佈或噴塗的方式塗佈於織物或皮革上，以獲得具撥水撥油性之織物或皮革。
28. 一種具撥水撥油性之織物或皮革，其中該織物或皮革係塗佈申請專利範圍第 1 至 14 項之任一項所述之溶劑型氟素撥水撥油劑。